

Rec'd PCT/PTO 08 APR 2005

PCT/JP03/12910 #2

08.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

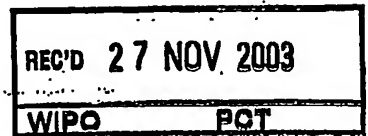
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 5 2 8 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 5 2 8 7]

出 願 人 日 立 化 成 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

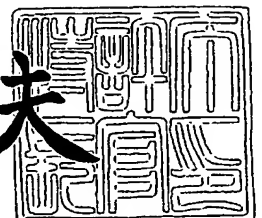


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-501420

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
H05K 1/00
H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町砂山五番壺 日立化成工業株式会社
山崎事業所内

【氏名】 吉野 利純

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町砂山五番壺 日立化成工業株式会社
山崎事業所内

【氏名】 佐藤 邦明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町砂山五番壺 日立化成工業株式会社
山崎事業所内

【氏名】 上面 雅義

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番壺 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 浜 真之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番壺 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 濱田 啓司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 間宮 勉

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 葛原 亨

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 川口 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジスト
パターンの形成方法及びプリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1 a) で表される繰り返し単位及び下記
一般式 (1 b) で表される繰り返し単位を有するエポキシ化合物と、

炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物と
、の反応物に、

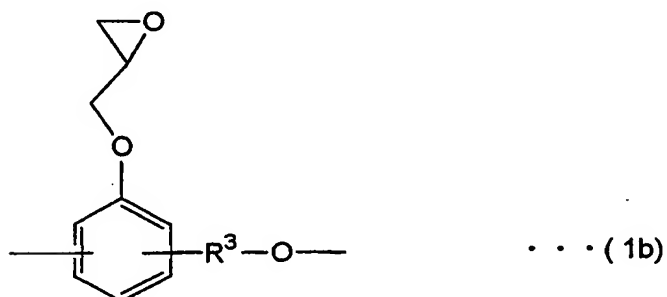
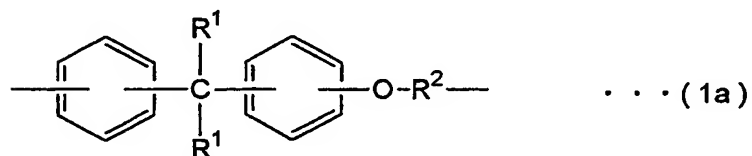
酸無水物を反応させてなる、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する
ポリマーと、

(B) 光重合性モノマーと、

(C) 光ラジカル重合開始剤と、

(D) 前記ポリマー及び／又は前記光重合性モノマーの官能基と反応性を有す
る硬化剤と、を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

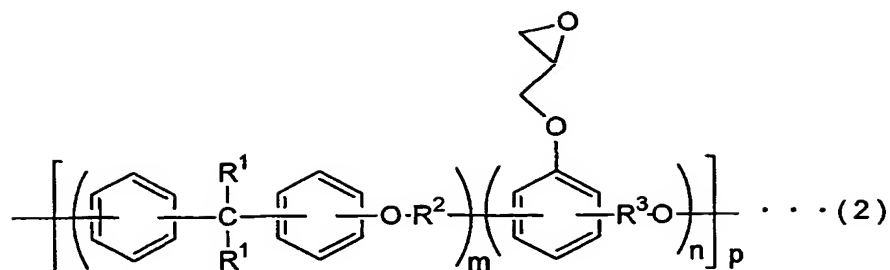
【化 1】



[式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²及びR³はアルキレン基を示す。]

【請求項 2】 前記エポキシ化合物が、下記一般式 (2) で表されるエポキ
シ化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

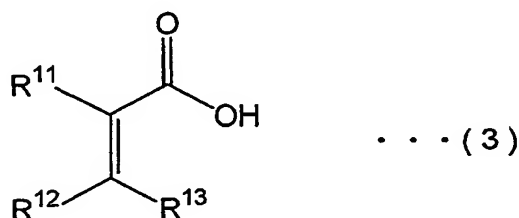
【化 2】



[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示し、 m 及び n は $m+n$ が2～50となるような正の整数であり、 p は正の整数である。]

【請求項3】 前記不飽和カルボキシル化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【化 3】



[式中、 R^{11} は水素原子又はアルキル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。]

【請求項4】 前記不飽和カルボキシル化合物が、(メタ)アクリル酸であることを特徴とする請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 前記不飽和カルボキシル化合物が、炭素-炭素二重結合を有する、二塩基酸のモノエステルであることを特徴とする請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 前記モノエステルが、酸無水物と、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、を反応させてなるモノエステルであることを特徴とする請求項5記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 エラストマーを更に含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】 フェノキシ樹脂を更に含むことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】 ブロックイソシアネートを更に含むことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】 支持体と、該支持体上に形成された請求項 1～9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメント。

【請求項 11】 絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように請求項 1～9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させ、該感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させ、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 12】 絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、前記導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成されているレジスト層と、を備えるプリント配線板であって、

前記レジスト層が、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなるものであり、前記レジスト層は、前記導体層の少なくとも一部が露出するように開口部を有することを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、プリント配線板の導体層面を保護するため、当該面上へソルダーレ

ジストを形成することが行われている。かかるソルダーレジストは、Ball Grid Array (BGA)、Pin Grid Array (PGA)、Chip Scale Package (CSP) 等の実装部品をプリント配線板に接合するためのはんだ付け工程において、導体層上の不必要な部分にはんだが付着することを防ぐ役割を有している他、実装部品接合後のプリント配線板の導体層を保護する永久マスクとしての役割も有している。

【0003】

ソルダーレジストの形成方法としては、プリント配線板の導体層上に熱硬化性樹脂をスクリーン印刷する方法が知られているが、かかる方法ではレジストパターンの高解像度化が困難であるという問題を有していた。

【0004】

そこで、レジストパターンの高解像度化を達成する方法として、感光性樹脂組成物を用いたアルカリ現像型のレジストパターンの形成方法が開発された。かかる形成方法においては、プリント配線板の導体層上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を形成させた後、所定部分に活性光線を照射して硬化させ、未露光部をアルカリ溶液で除去することにより高解像度のレジストパターンの形成を行う。そして、上記のような感光性樹脂組成物としては、以下の特許文献1記載の液状レジストインキ組成物や、以下の特許文献2記載の感光性熱硬化性樹脂組成物等が知られている。

【0005】

【特許文献1】

特開昭61-243869号公報

【0006】

【特許文献2】

特開平1-141904号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術によるアルカリ現像型のレジストパターンの形成方法では、高解像度化は達成できるものの、ソルダーレジストである感光性樹脂

組成物層とプリント配線板の導体層との密着性が悪く、感光性樹脂組成物層が剥離してしまう問題があった。また、上記の感光性樹脂組成物からなるソルダーレジストを有するプリント配線板をプレッシャークッカーテスト（PCT）により高温、高湿下に数時間晒すと、ソルダーレジストにふくれが発生したり、ソルダーレジストの電気特性の低下が見られ、耐PCT性や耐電食性が不十分であった。

【0008】

近年では、実装部品の多くが挿入実装ではなく、はんだによる表面実装によって接合される傾向にあり、かかる表面実装においては、プリント配線板の実装部品の接合部に予めクリームはんだを塗布し、配線板全体を赤外線等により加熱してはんだをリフローさせ実装部品の接合を行っている。このため、プリント配線板全体が高温に晒されることになり、上記従来技術による感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして用いた場合には、温度の急激な変化等の熱衝撃によってソルダーレジストにクラックや剥離が発生するなど、耐熱性、耐熱衝撃性の点においても特性が不十分であった。

【0009】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、高解像度が達成できるのみならず、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れるソルダーレジストの形成が可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、かかる感光性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成方法及びプリント配線板を提供することを目的とする。

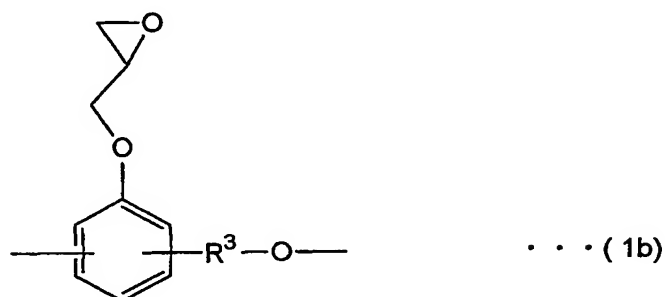
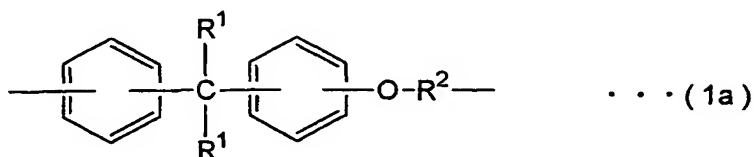
【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、（A）下記一般式（1a）で表される繰り返し単位及び下記一般式（1b）で表される繰り返し単位を有するエポキシ化合物と、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物と、の反応物に、酸無水物を反応させてなる、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマー（以下、「A成分」という。）と、（B）光重合性モノマー（以下、「B成分」という。）と、（C）光ラジカル重合開始剤（以

下、「C成分」という。)と、(D)カルボキシル基と反応する硬化剤(以下、「D成分」という。)と、を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物を提供する。

【化4】



[式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²及びR³はアルキレン基を示す。]

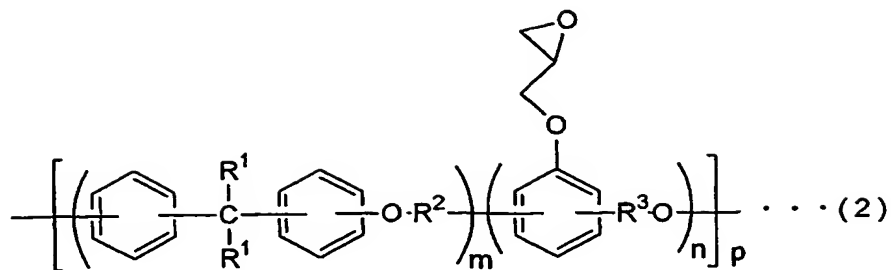
【0011】

本発明の感光性樹脂組成物においては、バインダーポリマーであるA成分に、B成分及びD成分が異なる反応経路で結合し、架橋体を形成するものと考えられるため、高解像度のレジストパターンの形成が可能となる。また、硬化物をプリント配線板のソルダーレジストとして用いた場合に、ソルダーレジストと、プリント配線板の導体層と、の密着性を向上させることができ、ソルダーレジストの剥離を大幅に低減することが可能となる。更に、ソルダーレジストの耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性も向上させることができる。

【0012】

上記エポキシ化合物は、下記一般式(2)で表されるポリマーであることが好ましい。

【化5】



[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 はアルキレン基を示し、 m 及び n は $m+n$ が2～50となるような正の整数であり、 p は正の整数である。]

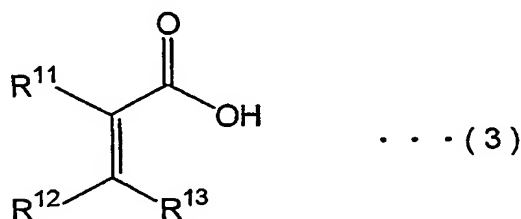
【0013】

エポキシ化合物として上記一般式(2)で表されるポリマーを用いることにより、硬化物をソルダーレジストとして用いる際のソルダーレジストの剥離を更に低減することが可能となる。

【0014】

上記不飽和カルボキシル化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物を用いることができ、かかる化合物は(メタ)アクリル酸であることが好ましい。

【化6】



[式中、 R^{11} は水素原子又はアルキル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。]

【0015】

上記不飽和カルボキシル化合物としては、炭素-炭素二重結合を有する、二塩基酸のモノエステル(以下、「不飽和二塩基酸モノエステル」という。)を用いることもできる。そして、不飽和二塩基酸モノエステルは、酸無水物と、水酸基

を有する（メタ）アクリレート化合物と、を反応させてなるモノエステルであることが好ましい。

【0016】

不飽和カルボキシル化合物として上記一般式（3）で表される化合物又は不飽和二塩基酸モノエステルを用いることにより、感光性樹脂組成物の架橋密度を向上させ、強靱な硬化物を得ることが可能となる。

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物は、エラストマー及び／又はフェノキシ樹脂を更に含むことが好ましい。感光性樹脂組成物中にエラストマーやフェノキシ樹脂を含有させることにより、導体層との密着性が更に優れたソルダーレジストを形成させることが可能となる。

【0018】

本発明の感光性樹脂組成物は、ブロックイソシアネートを更に含むことが好ましい。ブロックイソシアネートを含有させることにより、架橋密度の高い強靱な硬化物が得られるようになる。

【0019】

本発明はまた、支持体と、該支持体上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメントを提供する。

【0020】

更に、絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させ、該感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させ、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0021】

本発明はまた、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、前記導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成されているレジスト層と、を備えるプリント配線板であって、前記レジスト層が、本発明の感光性樹脂

組成物の硬化物からなるものであり、前記レジスト層は、前記導体層の少なくとも一部が露出するように開口部を有することを特徴とするプリント配線板を提供する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性樹脂組成物は上述のようにA～D成分を含有しているが、本発明において特徴的なことは、上記組成物の硬化（架橋）が複数の経路で生じ得ることである。すなわち、バインダーポリマーとして機能するA成分は炭素－炭素二重結合を有しているため、B成分が重合する際にA成分も重合に取り込まれ架橋構造が形成され得る。そして、A成分はカルボキシル基をも有しているため、D成分としてカルボキシル基との反応性を有する硬化剤を使用することで、A成分とD成分との架橋構造が形成され得る。更には、D成分がB成分中の官能基（例えば、水酸基）とも反応し得る硬化剤である場合、D成分が高分子量化したB成分と反応して架橋構造が形成され得る。なお、C成分は、光照射により活性種（ラジカル）を発生し、B成分やA成分の重合を開始させる成分である。

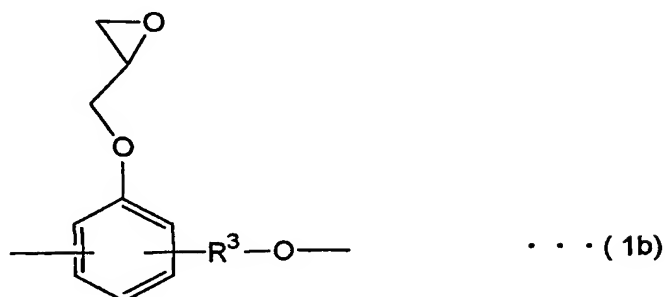
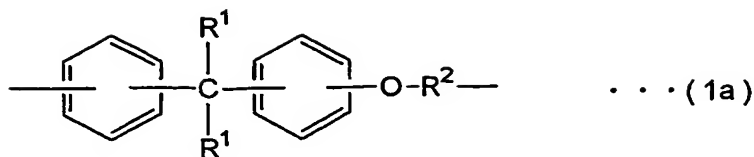
【0023】

（A成分）

A成分は、（A1）下記一般式（1a）で表される繰り返し単位及び下記一般式（1b）で表される繰り返し単位を有するエポキシ化合物（以下、「A1成分」という。）と、（A2）炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物（以下、「A2成分」という。）と、を反応させてなる反応物（以下、「A3成分」という。）と、（A4）酸無水物（以下、「A4成分」という。）と、を反応させてなる炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマーである。なお、以下の式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記と同義である。

。

【化7】



【0024】

A1成分は、上記一般式(1a)で表される繰り返し単位(以下、「1a単位」という。)と上記一般式(1b)で表される繰り返し単位(以下、「1b単位」という。)とを有するエポキシ化合物である。R²又はR³は、炭素数1~6のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1~3のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。かかるA1成分は、公知の方法でフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型樹脂(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZ又はこれらのハロゲン化物等)及びエピハロヒドリンから得ることができる。

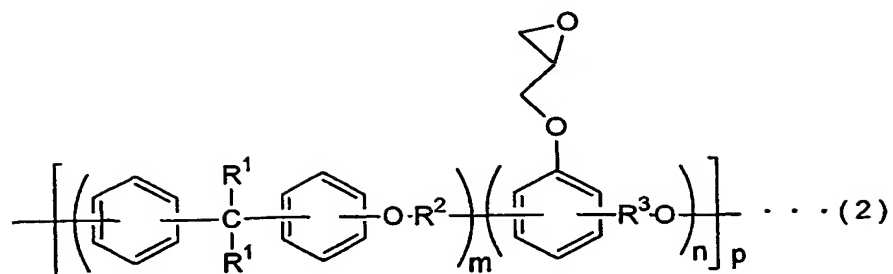
【0025】

本発明の感光性樹脂組成物において、A1成分は1a単位及び1b単位の交互共重合体、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよいが、交互共重合体又はブロック共重合体であることが好ましい。

【0026】

A1成分は、例えば下記一般式(2)で表されるポリマーであることが好ましく、かかるポリマーは1a単位及び1b単位から構成されるものである。なお、ポリマーの末端は、1a単位及び1b単位のどちらであってもよく、1a単位が末端となる場合、ビスフェノールにおける水酸基がグリシジル基等の置換基により置換されていてもよい。

【化8】



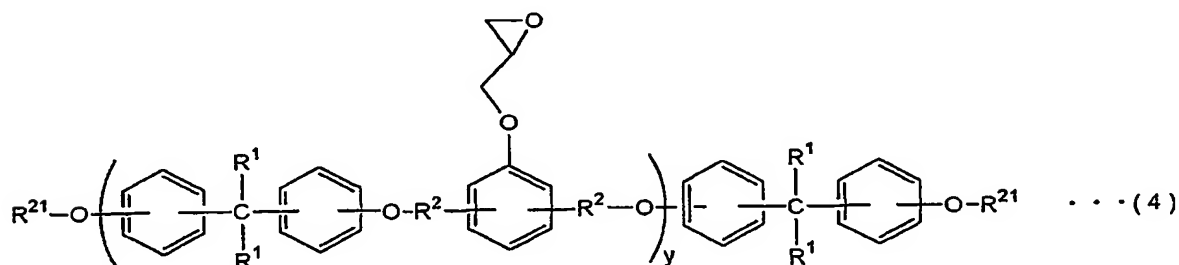
【0027】

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は上記と同義である。 m 及び n は $m+n$ が2～50の整数、好ましくは2～30の整数、より好ましくは2～20の整数となるような正の整数であり、また p は正の整数、好ましくは1～25の整数、より好ましくは1～15の整数、更に好ましくは1～10の整数である。

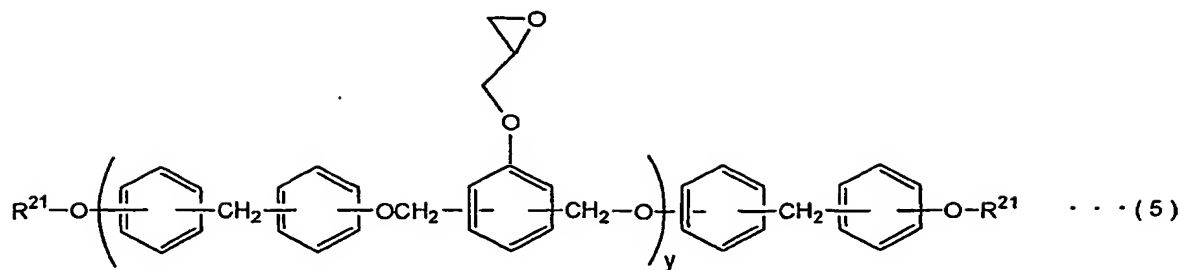
【0028】

A1成分としては、下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましく、下記一般式(5)で表される化合物であることがより好ましい。式中、 R^1 及び R^2 は上記と同義であり、 R^{21} は水素原子又はグリシジル基を示し、 y は、1～50の整数を示す。なお、下記一般式(5)において R^{21} がグリシジル基である化合物は、YDPFシリーズ(東都化成社製)として商業的に入手可能である。A1成分として、かかるエポキシ化合物を用いることにより、解像度、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性の特性を、更に向上させることが可能となる。

【化9】



【化10】



【0029】

A 2 成分は、炭素－炭素二重結合及びカルボキシル基を有する化合物である。
A 2 成分は、A 1 成分に炭素－炭素二重結合を導入すると共に水酸基を生じさせることを目的として用いられる。

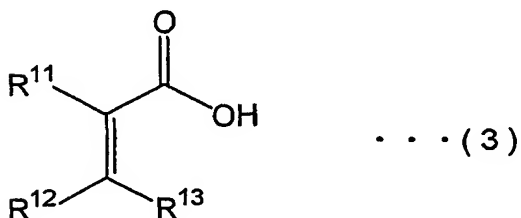
【0030】

A 1 成分と A 2 成分との反応は、少なくとも A 1 成分におけるエポキシ基と A 2 成分におけるカルボキシル基との間で生じていればよく、かかる反応により得られる A 3 成分は、分子中に炭素－炭素二重結合と水酸基とを有している。

【0031】

A 2 成分としては、下記一般式 (3) で表される化合物を用いることが好ましい。

【化11】



【0032】

式中、R¹¹は水素原子又はアルキル基、R¹²及びR¹³はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルフリル基又はシアノ基を示す。
アルキル基はメチル基であることが好ましい。

【0033】

一般式(3)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が例示できる。なお、感光性樹脂組成物中に上記一般式(3)で表される化合物の二量体を含んでいてもよく、かかる二量体としては、アクリル酸の二量体が例示できる。なお、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレート等の同様の化合物又は官能基においても同義である。

【0034】

A2成分は、(メタ)アクリル酸であることが好ましい。A2成分として(メタ)アクリル酸を用いることにより、A1成分との反応を良好に行うことができる。また、得られるA成分が硬化反応を効率よく生じるようになり、より強靱な硬化物を得ることが可能となる。

【0035】

A2成分としては、不飽和二塩基酸モノエステルを用いることもできる。かかるモノエステルは、二塩基酸の有する2つのカルボキシル基の一方が、二重結合を有する化合物によってエステル化された化合物である。

【0036】

上記モノエステルは、酸無水物と、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、を反応させてなるモノエステル、又は酸無水物と、グリシジル基を有する(メタ)アクリレート化合物と、を反応させてなるモノエステルであることが好ましく、前者のモノエステルであることがより好ましい。

【0037】

酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が例示できる。

【0038】

水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロ

キシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が例示でき、グリシジル基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレートが例示できる。

【0039】

A1成分とA2成分との反応にあたり、A2成分は、A1成分の全てのエポキシ基と反応させてもよく、成分比を変化させてA1成分における一部のエポキシ基のみがA2成分と反応するようにしてもよい。

【0040】

A1成分とA2成分との反応においては、A1成分のエポキシ基1当量に対して、A2成分のカルボキシル基の当量が、0.8～1.10当量となるようにすることが好ましく、0.9～1.0当量となるようにすることがより好ましい。

【0041】

また、A1成分とA2成分との反応は、有機溶剤に溶解させて行うことができる。かかる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒等が例示できる。

【0042】

更に、上記反応においては、触媒等を添加することが好ましい。触媒としては、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン等が例示できる。触媒の添加

量は、A1成分とA2成分との合計100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましい。上記のような触媒等を添加することにより、A1成分とA2成分との反応をより短時間で行うことが可能となる。

【0043】

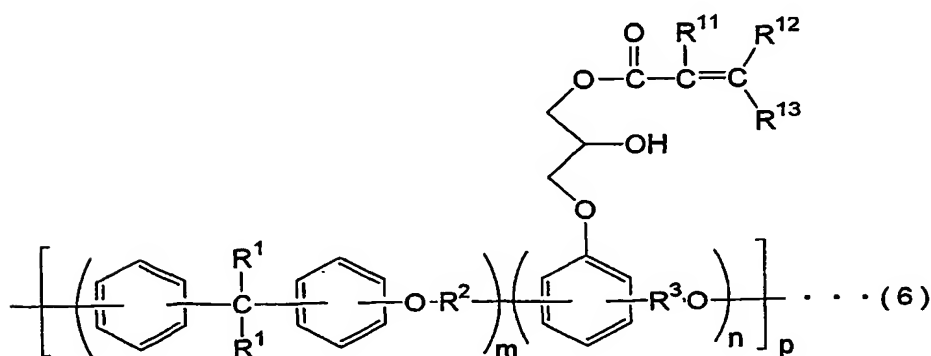
そして、上記反応にあたり重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としてはヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が例示できる。重合禁止剤の添加量は、A1成分とA2成分との合計100重量部に対して、0.01～1重量部であることが好ましい。重合禁止剤を添加することにより、望ましくない副反応であるA1成分の重合反応を低減でき、A1成分とA2成分との反応をより効率よく行うことができる。また、かかる反応における反応温度は、60～150℃であることが好ましく、80～120℃であることがより好ましい。

【0044】

なお、A1成分とA2成分との反応において、A2成分として上記の化合物に加えて、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の3以上のカルボキシル基を有する多塩基酸無水物を併用してもよい。

【0045】

かかる反応により得られるA3成分としては、下記一般式(6)で表される繰り返し単位を有するポリマーが好適である。なお、以下の式中、R¹、R²、R³、R¹¹、R¹²、R¹³、m、n及びpは上記と同義である。



【0046】

A4成分は酸無水物であり、A3成分にカルボキシル基を導入することを目的として用いられる。A3成分とA4成分との反応は少なくともA3成分における水酸基とA4成分との間で生じていればよく、かかる反応により得られたA成分は、分子中に、A3成分とA4成分との反応に基づくカルボキシル基と、A1成分とA2成分との反応に基づく炭素-炭素二重結合とを有している。

【0047】

A4成分としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が例示できる。なお、A4成分は、不飽和二塩基酸モノエステルを得るための反応において用いた酸無水物と同一であってもよく、異なってもよい。

【0048】

上記反応により得られるA成分の酸価は、30～150mg KOH/gであることが好ましく、50～120mg KOH/gであることがより好ましい。A成分の酸価が30mg KOH/g未満の場合、得られる感光性樹脂組成物の硬化後のアルカリ溶液への溶解性が低下し、レジストパターン形成時の現像性が悪くなる傾向があり、150mg KOH/gを超えると、得られる感光性樹脂組成物の硬化後の電気特性が低下する傾向がある。

【0049】

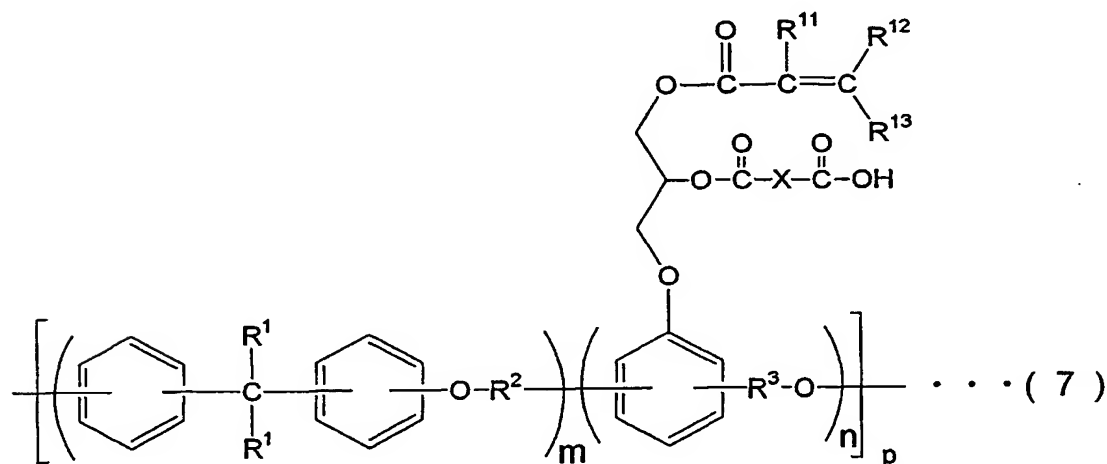
A3成分とA4成分との反応において、A3成分の水酸基1当量に対してA4成分の無水カルボキシル基($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$)を0.1～1.0当量とすることが好ましく、0.3～0.9当量とすることがより好ましく、0.4～0.7当量とすることが更に好ましい。A3成分とA4成分との当量比を上記範囲内とすることで、A成分の酸価を好適な値にすることができる。なお、かかる反応における反応温度は60～120℃とすることが好ましい。

【0050】

A成分として好適なポリマーは下記一般式(7)で表されるポリマーである。

なお、下記の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 m 、 n 及び p は上記と同義であり、 X はエチレン基、エテニレン基、置換エチレン基又は置換エテニレン基を示す。なお、置換基が複数あるときは当該複数の置換基が連結していてもよい。 X は、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等の酸無水物の残基であることが好ましい。ここで酸無水物の残基とは、上記のような酸無水物から無水カルボキシル基を除いた2価の基をいう。

【化13】



【0051】

(B成分)

B成分である光重合性モノマーは、活性光線の照射により光重合し得る成分であり、A成分と重合反応を生じることにより、架橋構造を形成し得る。B成分は、A成分を溶解することにより感光性樹脂組成物の粘度を低下させ、取り扱い等の簡便化を図ることも可能にし、いわゆる反応性希釈剤として機能する。

【0052】

B成分としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N,N-ジメ

チル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミドや、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸の（メタ）アクリレート類、トリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類、ジアリルフタレート等が例示できる。B成分として上記のような化合物を添加することにより、光感度や架橋密度の特性を向上させることができ、得られる硬化物をより強靱化することが可能となる。

【0053】

（C成分）

C成分である光ラジカル重合開始剤は、活性光線の照射によりラジカル活性種を生じ、A成分及びB成分のラジカル重合反応を開始する成分である。C成分としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェ

ニル) - 4, 5-ジ (m-メトキシフェニルイミダゾール二量体、2- (o-フルオロフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2- (o-メトキシフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2- (p-メトキシフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ (p-メトキシフェニル) - 5-フェニルイミダゾール二量体、2- (2, 4-ジメトキシフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス (9, 9'-アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が例示でき、これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0054】

本発明の感光性樹脂組成物においては上記のC成分に、光開始助剤を併用してもよい。かかる光開始助剤としては、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の3級アミンが例示でき、これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、光開始助剤を併用する場合、その添加量は感光性樹脂組成物の全重量を基準として0.1~20重量%とすることが好ましい。

【0055】

(D成分)

D成分は、A成分及び/又はB成分の官能基と反応性を有する硬化剤である。A成分は上述のようにカルボキシル基を有しており、場合によっては水酸基等のカルボキシル基以外の官能基を分子中に有し得る。また、B成分はその化学種により様々な官能基 (例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等) を有する。したがって、D成分としては、かかる官能基と反応し得る官能基を有する化合物を用いる。例えば、エポキシ基及び/又はアミノ基を有する硬化剤がD成分として例示でき、かかる硬化剤によればA成分やC成分中のカルボキシル基と反応を生じ得る。このように、D成分が有すべき官能基は、A成分やB成分の化学構造

に応じて適宜決定することができる。D成分は、A成分及び／又はB成分の官能基と反応し得る官能基を2以上有する多官能硬化剤であることが好ましい。

【0056】

D成分であるエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ビキシレノール型エポキシ樹脂等が例示できる。

【0057】

D成分としてその他のエポキシ化合物を更に含有させることもできる。かかるエポキシ化合物としては、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリアミド樹脂、エポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂、YX4000（ジャパンエポキシレジン社製）等のビフェニル型エポキシ樹脂、エピクロンHP7200（大日本インキ化学工業社製）等のジシクロ型エポキシ樹脂、エピクロン4300（大日本インキ化学工業社製）、ELM100、ELM120、ELM434（以上、住友化学工業社製）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、デナコールEX-721（ナガセ化成工業社製）等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、エピクロンHP-4032（大日本インキ化学工業社製）、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート（日産化学工業社製）等の複素環型エポキシ樹脂、EBPS-300（東都化成社製）、EXA-4004（大日本インキ化学工業社製）等の変性ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が例示できる。

【0058】

感光性樹脂組成物中に、その他のエポキシ化合物を更に含有させる場合は、その配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、0.01～20重量部であることが好ましく、0.1～10重量部であることが好ましい。

【0059】

エポキシ化合物以外のD成分としては、例えば、トリアミノトリアジン、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシメラミン等のメラミン化合物、ジメチロール尿素等の尿素化合物、オキサゾリン化合物等が例示できる。

【0060】

D成分としてエポキシ樹脂を用いる場合は、エポキシ樹脂の反応を促進させる触媒を用いてもよい。かかる触媒としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾール-(1')] -エチル-S-トリアジン(C11Z-A)(以上、四国化成社製)等のイミダゾール触媒;ベンジルメチルアミン等の第3級アミン化合物;三フッ化ホウ素等のルイス酸類等が例示できる。

【0061】

(エラストマー)

本発明の感光性樹脂組成物には、エラストマーを更に含有させることが好ましい。感光性樹脂組成物中にエラストマーを含有させることにより、ソルダーレジストに用いた際に、導体層との密着性をより良好にすることができ、更に、感光性樹脂組成物の硬化後の耐熱性、柔軟性及び強靱性を向上させることが可能となる。

【0062】

本発明の感光性樹脂組成物に含有させ得るエラストマーとしては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコン系エラストマー等が例示できる。

【0063】

スチレン系エラストマーとしては、スチレン-ブタジエーン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマーが例示できる。スチレン系エラストマーにおけるスチレン成分としては、スチレンの他に、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。

【0064】

スチレン系エラストマーは、商業的には、タフブレン、ソルブレンT、アサブ

レンT、タフテック（以上、旭化成工業社製）、エラストマーAR（アロン化成社製）、クレイトンG、カリフレックス（以上、シェルジャパン社製）、JSR-TR、TSR-SIS、ダイナロン（以上、日本合成ゴム社製）、デンカSTR（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、TPE-SBシリーズ（住友化学社製）、ラバロン（三菱化学社製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト社製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業社製）等として入手可能である。

【0065】

オレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の炭素数2～20の α -オレフィンの単独又は共重合体；エチレン-プロピレン共重合体（EPR）；エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）；ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の炭素数2～20のジエンと α -オレフィンとの共重合体；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBR；エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム；エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム；プロピレン- α -オレフィン共重合体ゴム、ブテン- α -オレフィン共重合体ゴム等が例示できる。

【0066】

オレフィン系エラストマーは、商業的には、ミラストマ（三井石油化学社製）、EXACT（エクソン化学社製）、ENGAGE（ダウケミカル社製）、水添スチレン-ブタジエン共重合体であるDYNABON HSB R、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体であるNBRシリーズ、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体であるXERシリーズ（以上、日本合成ゴム社製）等として入手可能である。

【0067】

ウレタン系エラストマーは、短鎖ジオール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、長鎖ジオール及びジイソシアネートからなるソフトセグメントと、から構成される。長鎖ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリ

テトラメチレンオキサイド、ポリ（1，4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン-1，4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1，6-ヘキシレンカーボネート）、ポリ（1，6-ヘキシレン-ネオペンチレンアジペート）等が例示でき、長鎖ジオールの数平均分子量は、500～10000であることが好ましい。短鎖ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ビスフェノールA等が例示でき、短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500であることが好ましい。上記ウレタン系エラストマーは、商業的にはPANDEX T-2185、T-2983N（以上、大日本インキ化学工業社製）等として入手可能である。

【0068】

ポリエステル系エラストマーは、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるエラストマーである。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びこれらの芳香環がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが例示でき、これらの化合物の1種又は2種以上を用いることができる。ジオール化合物としては、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，10-デカンジオール、1，4-シクロヘキサンジオール等の脂肪族又は脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-プロパン、レゾルシン等が例示でき、これらの化合物の1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）をハードセグメント成分、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）をソフトセグメント成分としたマルチブロック共重合体を用いることができる。上記のポリエステル系エラストマーは、商業的には、ハイトレル（デュボン-東レ社製）、ペルプレン（東洋紡績社製）、エスペル（日立化成工業社製）等として入手可能である。

【0069】

ポリアミド系エラストマーは、ポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントと、から構成されるエラストマーであり、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等が例示でき、ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコール等が例示できる。上記ポリアミド系エラストマーは、商業的には、UBEポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス社製）、PEBAX（東レ社製）、グリロンELY（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、グリラックス（大日本インキ化学工業社製）等として入手可能である。

【0070】

アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるエラストマーである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体等が例示できる。

【0071】

シリコーン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分したエラストマーであり、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系又はポリジフェニルシロキサン系のシリコーン系エラストマーが例示できる。オルガノポリシロキサンをビニル基、アルコキシ基等で変性したエラストマーを用いてもよい。シリコーンエラストマーは、商業的には、KEシリーズ（信越化学社製）SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコーン社製）等として入手可能である。

【0072】

また、上記したエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂やエポキシ樹

脂に上記したエラストマーの粒状物を混練したもの等を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂のエポキシ基の少なくとも一部を、両末端カルボンキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性してなるものである。

【0073】

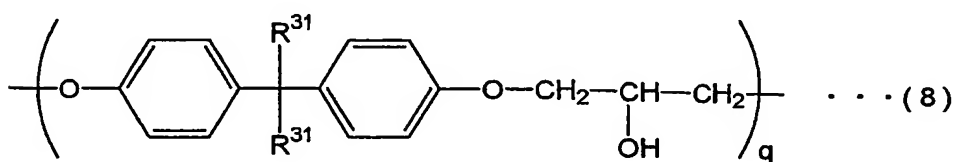
本発明の感光性樹脂組成物に添加するエラストマーとしては、両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体や、ポリエステル系エラストマーであるエスペル（エスペル1612、エスペル1620、日立化成工業社製）を用いることが好ましい。

【0074】

（フェノキシ樹脂）

本発明の感光性樹脂組成物には、フェノキシ樹脂を更に含有させることが好ましい。フェノキシ樹脂を含有させることにより、得られる感光性樹脂組成物をソルダーレジストに用いた際のプリント配線板の導体層との密着性を向上させることができるのみならず、硬化物の可とう性も向上させることができる。フェノキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（8）で表される繰り返し単位を有するフェノキシ樹脂を用いることができる。

【化14】



【0075】

式中、 R^{31} は水素原子又はメチル基であり、 q は30以上の整数を示す。フェノキシ樹脂は、 R^{31} が水素原子であるもの、 R^{31} がメチル基であるもの又は R^{31} が水素原子である構造単位と R^{31} がメチル基である構造単位との両方が存在するもののいずれであってもよい。

【0076】

R^{31} がメチル基であるフェノキシ樹脂としては、例えば、YP-50、YP-

50S、YP-55（以上、東都化成社製）、エピコート1256（ジャパンエポキシレジン社製）、PKHC、PKHH、PKHB（以上、InChem Corp. 社製）等が商業的に入手可能である。

【0077】

R³¹が水素原子である構造単位とR³¹がメチル基である構造単位との両方が存在するフェノキシ樹脂としては、例えば、YP-70、FX239（以上、東都化成社製）、エピコート4250、エピコート4275（以上、ジャパンエポキシレジン社製）等が商業的に入手可能である。

【0078】

上記のフェノキシ樹脂は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、20,000～100,000であることが好ましく、30,000～80,000であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲のフェノキシ樹脂を用いることにより、感光性樹脂組成物の硬化物の可とう性を向上させることができる。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算して求めることができる。

【0079】

（ブロックイソシアネート）

本発明の感光性樹脂組成物には、ブロックイソシアネートを更に含有させることが好ましい。ブロックイソシアネートを含有させることにより、感光性樹脂組成物の硬化物の硬化性を更に良好にすることが可能となる。

【0080】

ブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート化合物にブロック剤が付加した化合物である。ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物や、これらのアダクト体、ビュレット体

又はイソシアヌレート体が例示できる。

【0081】

ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が例示できる。

【0082】

上記のポリイソシアネート及びブロック剤からなるブロックイソシアネートは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0083】

(その他成分)

本発明の感光性樹脂組成物には上記以外の成分を含有させることができる。上記以外の成分として、例えば、熱硬化促進剤が例示できる。熱硬化促進剤としては、例えば、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド、有機

酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ハードナーHT972（チバガイギー社製）等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物；無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂肪族酸無水物；アセチルアセトナート亜鉛等のアセチルアセトン金属塩；エナミン、オクチル酸スズ、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類；トリーn-ブチル（2，5-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート等のボロエート；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアンチモネート類、ジメチルベンジルアミン、1，8-ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン、m-アミノフェノール、2，4，6-トリリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン等の第3級アミン類；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類が例示でき、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0084】

また、その他成分として、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、アイोजングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知の着色剤、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、ビニル樹脂系の消泡剤、シランカップリング剤、三酸化アンチモン等の難燃性助剤等の添加剤を単独で又は2種以上を組み合わせ含有させることができる。

【0085】

更に、その他の成分として、有機溶剤を添加することができる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒等が例示できる。これらの有機溶剤を感光性樹脂組成物に加え、溶解させることにより、取り扱い等の簡便化を図ることが可能となる。

【0086】

(各成分の配合量)

A成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、30～80重量部であることが好ましく、40～60重量部であることがより好ましい。A成分の配合量が30重量部未満であると、印刷インキとして用いる際の塗布性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0087】

B成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して0.5～30重量部であることが好ましく、3～15重量部であることがより好ましい。B成分の配合量が0.5重量部未満であると、アルカリ溶液により露光部を除去する際に未露光部も溶出され、これによりレジストパターンの解像度が低下する傾向があり、30重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0088】

C成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して0.5～20重量部であることが好ましく、2～15重量部であることがより好ましく、1～10重量部であることが更に好ましい。C成分の配合量が0.5重量部未満

であると、アルカリ溶液により露光部を除去する際に未露光部も溶出され、これによりレジストパターンの解像度が低下する傾向があり、20重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0089】

D成分の配合量は、感光性樹脂組成物の全重量100重量部に対して、2～50重量部とすることが好ましく、10～40重量部とすることがより好ましい。D成分の配合量が2重量部未満であると感光性樹脂組成物の硬化物の耐熱性が低下する傾向があり、50重量部を超えると解像度が低下する傾向がある。

【0090】

感光性樹脂組成物中に、エラストマーを更に含有させる場合、エラストマーの配合量は、A成分の重量100重量部に対して0.5～20重量部とすることが好ましく、1.0～10重量部とすることがより好ましい。

【0091】

フェノキシ樹脂を更に含有させる場合、フェノキシ樹脂の配合量は、A成分の重量100重量部に対して0.5～10重量部とすることが好ましく、1.0～8.0重量部とすることがより好ましい。

【0092】

ブロックイソシアネートを更に含有させる場合は、A成分の重量100重量部に対して0.5～10重量部とすることが好ましく、1.0～8.0重量部とすることがより好ましい。

【0093】

(感光性エレメント)

本発明の感光性エレメントは、支持体と、支持体上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えるものである。感光性エレメントは、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を有機溶剤等に溶解させた後、かかる溶液をロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等からなる支持体上に塗布し、加熱乾燥することにより得ることができる。なお、形成された感光性樹脂組成物層上には、該層を被覆する保護フ

ィルムを更に備えていてもよい。

【0094】

(レジストパターンの形成方法)

本発明のレジストパターンの形成方法は、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを有する積層基板の絶縁基板上に、導体層を覆うように上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させ、該感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させ、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とするものである。

【0095】

積層方法としては、本発明の感光性樹脂組成物をロールミル、ビーズミル等で混錬、混合するか又は溶媒に溶解して、絶縁基板上に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、静電塗装法等の公知の方法により10～200 μ mの膜厚となるように塗布し、その後、60～110℃に乾燥させることにより積層させる方法がある。また、上記本発明の感光性エレメントにおける感光性樹脂組成物層を、加熱しながら絶縁基板上に圧着することにより積層させる方法も例示できる。従って、基板上に積層された感光性樹脂組成物層は、感光性樹脂組成物が溶剤等の揮発成分を含む場合は、溶剤の大部分が除去された後の成分が主成分となる。

【0096】

このようにして積層が完了した後、感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる。露光部を形成させる方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、マスクは感光性樹脂組成物上に直接接触させてもよく、透明なフィルムを介して接触させてもよい。

【0097】

活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

【0098】

露光後、アルカリ性水溶液を用い、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により露光部以外の部分を除去して現像を行い、レジストパターンを形成させる。なお、レジストパターン形成後に、 $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ の露光又は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、30分～12時間の加熱による後硬化を更に行ってもよい。

【0099】

アルカリ性水溶液としては、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

【0100】

上述のような方法によって、回路パターンが形成された導体層上に積層された感光性樹脂組成物層に、レジストパターンの形成を行うことができる。レジストパターンの形成された感光性樹脂組成物層は、実装部品の接合時に、導体層上の不必要な部分へのはんだの付着を防ぐソルダーレジストとして用いることができる。

【0101】

上記ソルダーレジストは、上記本発明の感光性樹脂組成物を用いたものであるため、高解像度のレジストパターンが形成されており、また、かかるソルダーレジストは導体層との密着性が極めて良好であるため剥離することが少なく、更に耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れたものとなる。

【0102】

(プリント配線板)

図1は、本発明のプリント配線板の一実施形態を表す模式断面図である。図1に示すプリント配線板1は、絶縁基板2と、絶縁基板上に形成された回路パター

ンを有する導体層 4 と、導体層 4 を覆うように絶縁基板 2 上に形成されているレジスト層 6 と、を備えるプリント配線板であって、レジスト層 6 が、上記本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなるものであり、レジスト層 6 は、導体層 4 の少なくとも一部が露出するように開口部 8 を有することを特徴とするものである。

【0103】

プリント配線板 1 は、開口部 8 を有しているため、CSP や BGA 等の実装部品（図示せず）を、導体層 4 にはんだ等により接合することができ、いわゆる表面実装が可能となる。レジスト層 6 は、接合のためのはんだ付けの際に、導体層の不必要な部分にはんだが付着することを防ぐためのソルダーレジストとしての役割を有しており、また、実装部品接合後においては、導体層 4 を保護するための永久マスクとしての役割を有している。

【0104】

プリント配線板 1 は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、金属箔張り積層板（銅張り積層板等）をエッチングする等、公知の方法により、絶縁基板 2 上に次に導体層 4 のパターンを形成させる。次に、導体層 4 が形成された絶縁基板 2 上に、導体層 4 を覆うようにして本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を積層させる。更に、積層された感光性樹脂組成物層に所定のパターンを有するマスクを介して活性光線を照射することにより硬化させ、未露光部を除去（例えばアルカリ現像等）することによって開口部 8 を有するレジスト層 6 を形成させる。なお、レジスト層 6 は、感光性樹脂組成物が溶剤等の揮発成分を含有している場合は、かかる揮発成分の大部分が除去された後の感光性樹脂組成物の硬化物である。

【0105】

絶縁基板 2 上への感光性樹脂組成物層の積層、活性光線の照射及び未露光部の除去は、上述のレジストパターンの形成方法における場合と同様の方法により行うことができる。

【0106】

プリント配線板 1 におけるレジスト層 6 は、上記本発明の感光性樹脂組成物の

硬化物からなるものであり、導体層 4 との密着性に優れることから剥離することが少なく、更に耐 P C T 性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れたものとなる。

【0107】

【実施例】

以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0108】

(合成例 1)

A 1 成分である Y D P F-1000 (東都化成社製) 400 重量部、A 2 成分であるアクリル酸 72 重量部、メチルヒドロキノン 0.5 重量部、カルビトールアセテート 120 重量部を反応容器に入れ、90℃に加熱し攪拌することにより混合物を溶解しながら反応させた。次に、得られた溶液を 60℃に冷却し、トリフェニルホスフィン 2 重量部を加え、100℃に加熱して、溶液の酸価が 1 m g K O H / g 以下になるまで反応させた。反応後の溶液に A 4 成分であるテトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部とカルビトールアセテート 85 重量部を加え、80℃に加熱して約 6 時間反応させた後に冷却し、固形分の濃度が 75 重量%である A 成分の溶液を得た。

【0109】

(比較合成例 1)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (E S C N-195、住友化学社製) 382 重量部、アクリル酸 90 重量部、メチルヒドロキノン 0.5 重量部、カルビトールアセテート 120 重量部を反応容器に入れ、90℃に加熱し攪拌することにより反応させ、混合物を溶解しながら反応させた。次に、得られた溶液を 60℃に冷却し、トリフェニルホスフィン 2 重量部を加え 100℃に加熱して、溶液の酸価が 1 m g K O H / g 以下になるまで反応させた。反応後の溶液にテトラヒドロ無水フタル酸 100 重量部とカルビトールアセテート 85 重量部を加え、80℃に加熱して約 6 時間反応させた後に冷却して、固形分の濃度が 75 重量%である溶液を得た。

【0110】

(実施例 1～5 及び比較例 1～2)

合成例 1 及び比較合成例 1 で得られた溶液を用い、表 1 に示す組成に従って実施例 1～5、比較例 1～2 の組成物 a 及び組成物 b をそれぞれ配合し、3 本ロールミルで混錬した。次に、組成物 a を 70 重量部、組成物 b を 30 重量部それぞれ配合し、実施例 1～5、比較例 1～2 の感光性樹脂組成物を得た。

【0111】

【表1】

	成分		実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	比較 例1	比較 例2
組成 物a	A成分	合成例1の溶液	86	80	80	80	75	—	—
		比較合成例1の溶液	—	—	—	—	—	86	80
	C成分	イルガキュア907 *1	7	7	7	7	7	7	7
		カヤキュアDET X —S*2	2	2	2	2	2	2	2
	エラストマー	XER-91*3	—	6	—	—	3	—	6
	フェノキシ樹脂	YP-50*4	—	—	6	—	3	—	—
	ブロックイソシアネート	BL-3257*5	—	—	—	6	5	—	—
	エポキシ樹脂硬化剤	C11Z-A*6	2	2	2	2	2	2	2
	その他成分	フタロシアニングリ ー	1	1	1	1	1	1	1
		γ-グリシドキシブ ロピルトリエトキシ シラン	1	1	1	1	1	1	1
		硫酸バリウム	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ	20	20	20	20	20	20	20
		タルク	5	5	5	5	5	5	5
組成 物b	B成分	カヤラッドDPHA *7	10	10	10	10	10	10	10
	D成分	ESLV-120T E*8	15	15	15	15	15	15	15
	その他成分	カルビトールアセテ ート	15	15	15	15	15	15	15
		シリカ	20	20	20	20	20	20	20
		硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30

なお、表中の、*1～*8は以下の化合物を意味する。

*1：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (チバガイギー社製)、

*2：2,4-ジエチルチオキサントン (日本化薬社製)、

*3: 両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体 (日本合成ゴム社製)、

*4: フェノキシ樹脂 (東都化成社製)、

*5: ブロックイソシアネート (住友バイエル社製)、

*6: 2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾール-(1')] -エチル-S-トリアジン (四国化成社製)、

*7: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬社製)。

*8: 1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート (新日鐵化学社製)

【0112】

得られた実施例1~5、比較例1~2の感光性樹脂組成物をスクリーン印刷法により、120メッシュのテトロンスクリーンを用いて、乾燥後の厚さが約30 μm となるように銅張り積層板に塗布し、熱風循環式乾燥機により80℃で30分間乾燥させ、基板、銅箔層、感光性樹脂組成物層をこの順に有する樹脂付き銅張り積層板を得た。

【0113】

得られた樹脂付き銅張り積層板を用い、以下に示した方法により現像性、密着性、はんだ耐熱性、耐電食性、耐熱衝撃性及び耐PCT性の評価を行った。得られた結果をまとめて表2に示す。

【0114】

(現像性)

上で得られた樹脂付き銅張り積層板の感光性樹脂組成物層に、ステップアップレット21段 (ストーファ社製) を密着させ、紫外線露光装置を用いて積算露光量500 mJ/cm^2 の露光を行った後、1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間スプレー現像を行った。現像後の樹脂付き銅張り積層板を目視観察することにより現像残りの有無を確認し、以下の基準に従って評価を行った。

○: 現像残り無し

×: 現像残り有り

【0115】

以下の方法では、次のようにしてレジストパターンの形成された試験板を用い

て試験を行った。

【0116】

樹脂付き銅張り積層板の感光性樹脂組成物層に、所定のパターンを有するネガマスクを密着させ、紫外線露光装置により $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光を行った。次に、1%の炭酸ナトリウム水溶液を用い、 $1.8 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力で60秒間スプレー現像を行い未露光部の除去を行った後、 150°C 、1時間の加熱を行い、試験板を得た。

【0117】

(密着性)

得られた試験板を用い、JIS K5400に準じた方法により、剥離試験を行った。すなわち、試験板の感光性樹脂組成物層に1mmの碁盤目を100個作成して、碁盤目にセロハンテープを貼り付けた後に引き剥がした。引き剥がし後の碁盤目の剥離状態を観察し、以下の基準に従って密着性の評価を行った。

○：碁盤目の90/100以上が剥離無し。

△：碁盤目の50/100以上90/100未満が剥離無し。

×：碁盤目の50/100未満が剥離無し。

【0118】

(はんだ耐熱性)

得られた試験板の感光性樹脂組成物層に水溶性フラックスを塗布した後、 260°C のはんだ槽に10秒間浸漬した。これを6回行った後、塗膜外観を観察し、以下の基順に従ってはんだ耐熱性の評価を行った。

○：塗膜外観に剥離若しくはふくれが無く、はんだのもぐりが無い。

×：塗膜外観に剥離若しくはふくれがあるか又ははんだのもぐりがある。

【0119】

(耐電食性)

得られた試験板を 85°C 、85%RH、100Vの条件で1000時間放置した後、感光性樹脂組成物層の絶縁抵抗値を測定し、以下の基準に従って耐電食性の評価を行った。

○：絶縁抵抗値が $10^{10} \Omega$ 以上。

△：絶縁抵抗値が $10^8\Omega$ 以上 $10^{10}\Omega$ 未満。

×：絶縁抵抗値が $10^8\Omega$ 未満。

【0120】

(耐熱衝撃性)

得られた試験板を、 -55°C で30分放置した後に 125°C で30分放置する過程を1サイクルとして、500サイクル行った後の試験板を目視及び顕微鏡で観察し、以下の基準に従って耐熱衝撃性の評価を行った。

○：クラック発生なし。

×：クラック発生あり。

【0121】

(耐PCT性)

得られた試験板を 121°C 、2気圧の条件下に所定時間放置した(PCT処理)後、塗膜外観を目視観察した。次に、PCT処理後の試験板を用いて密着性試験と同様の剥離試験を行った。塗膜外観は以下の基準に従い、密着性は密着性試験と同様の基準に従って、PCT処理後の塗膜外観、密着性の評価を行った。

○：塗膜外観にふくれ及び白化ふくれ無し。

×：塗膜外観にふくれ又は白化ふくれが発生。

【0122】

【表 2】

項目			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
現像性			○	○	○	○	○	○	○
密着性			○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性			○	○	○	○	○	○	○
耐電食性			○	○	○	○	○	△	○
耐熱衝撃性			○	○	○	○	○	×	×
耐 P C T 性	9 6 時間後	塗膜外観	○	○	○	○	○	×	×
								ふくれ	ふくれ
	1 6 8 時間後	密着性	○	○	○	○	○	×	×
		塗膜外観	○	○	○	○	○	×	×
								白化ふ くれ	白化ふ くれ
		密着性	○	○	○	○	○	×	×

【0123】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高解像度のレジストパターンが形成できるのみならず、プリント配線板のソルダーレジストとして用いた場合に導体層との密着性が優れることからソルダーレジストの剥離を低減でき、更に耐 P C T 性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性にも優れるソルダーレジストを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することが可能となる。

【0124】

また、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより高解像度が達成可能なレジストパターンの形成方法、かかるレジストパターンの形成方法により絶縁層が形成されたプリント配線板を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のプリント配線板の一実施形態を表す模式断面図である。

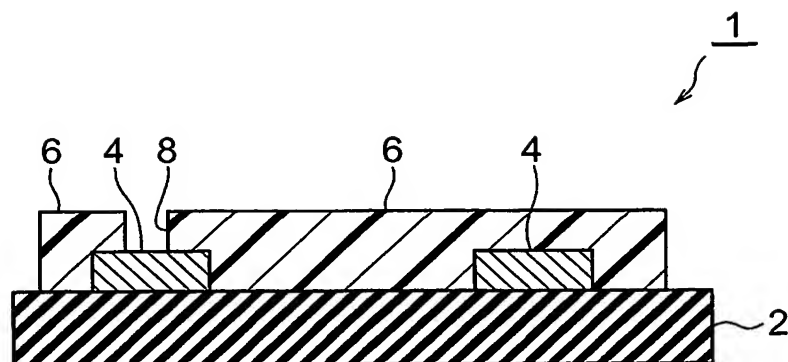
【符号の説明】

1・・・プリント配線板、2・・・絶縁基板、4・・・導体層、6・・・レジスト層、8・・・開口部。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 解像度、密着性、耐PCT性、耐電食性、耐熱性及び耐熱衝撃性の特性に優れるソルダーレジストの形成が可能な感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 芳香環とアルキレン基と酸素原子とからなる主鎖にグリシジルオキシ基が結合した構造のエポキシ化合物と、二重結合及びカルボキシル基を有する不飽和カルボキシル化合物と、の反応物に酸無水物を反応させてなる、炭素-炭素二重結合及びカルボキシル基を有するポリマーと、(B) 光重合性モノマーと、(C) 光ラジカル重合開始剤と、(D) 前記ポリマー及び／又は前記光重合性モノマーの官能基と反応性を有する硬化剤と、を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-295287

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社